

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Insecticidal combinations of an oxime carbamate  
with an insecticide possessing a pyrazole,  
pyrrole or phenylimidazole group.

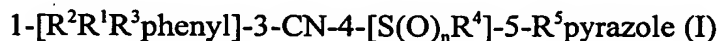
The present invention relates to new agrochemical combinations for the protection of plants comprising in combination an effective amount of A, an insecticide from the family of oxime carbamates, such as aldicarb or aldoxycarb, and B, an insecticide possessing a pyrazole, pyrrole or phenylimidazole group, and to a process for the treatment of plants using these combinations.

As used herein, the words insecticides and insects should be taken in their broad and current meanings and not only their scientific/zoological definitions. Thus, for instance the word insects embraces arthropods (insects as zoologically defined, arachnida, myriapoda) and nematodes.

It is always desirable to improve the spectrum of activity and the effectiveness of such compounds possessing an insecticidal effect or to reinforce them by combining them with other molecules in order to obtain a more effective product or alternatively to prevent the appearance of resistance to these insecticides.

The insecticide A from the family of oxime carbamates is preferably aldicarb or 2-methyl-2-(methylthio)propanal O-[(methylamino)carbonyl]oxime, the structure and the properties of which are summarized in "The Pesticide Manual", tenth edition (Clive Tomlin), 1994, Crop Protection Publications. The structure and the properties of aldoxycarb or 2-methyl-2-(methylsulfonyl)propanal O-[(methylamino)carbonyl]-oxime are summarized in the same document.

Mention may be made, as insecticide B possessing a pyrazole, pyrrole or phenylimidazole group, of those described by European Patent Applications EP 0,295,117, EP 0,460,940 or EP 0,484,165, respectively. The insecticide chosen in the present invention is preferably chosen from the family of insecticides possessing a pyrazole group. The insecticide possessing a pyrazole group is more preferably a compound of general formula (I):



in which

$R^1$  and  $R^2$  represent a hydrogen or halogen atom in the 2- or 6-position on the phenyl ring, at least one of them being other than the hydrogen atom,

$R^3$  represents a halogen atom or a haloalkyl or haloalkoxy or  $SF_5$  group in the 4-position on the phenyl ring,

$R^4$  represents an alkyl or haloalkyl group,

$R^5$  represents an amino group optionally mono- or disubstituted by an alkyl, haloalkyl, acyl or alkoxycarbonyl group,

$n$  is 0, 1 or 2.

The alkyl groups and moieties of this formula (I) are preferably lower alkyl radicals, that is to say radicals having from 1 to 4 carbon atoms.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The compound whose common name is fipronil, of chemical formula  $(\pm)$ -5-amino-1-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-tolyl)-4-trifluoromethylsulphonylpyrazole-3-carbonitrile, is advantageously chosen. In addition to its disclosure in Application EP 0,295,117, the properties of this compound were the subject of a publication in the proceedings of the Brighton Crop Protection Conference in 1992 (Pest and Diseases, pages 29-34).

The combinations according to the invention can preferably be used in soil treatment.

A further subject of the invention is compositions comprising a combination according to the abovementioned invention.

The invention additionally comprises a method for the protection of plants at a locus against insects, characterized in that an insecticide A and an insecticide B are applied to the locus. A composition containing the two active materials or, either simultaneously or successively or sequentially, so as to have the joint effect, two compositions, each containing one of the two active materials, can also be applied.

A further subject of the invention is a soil treatment method, characterized in that the crop is chosen from the group comprising cereals (eg wheat, barley or rye), maize, sorghum, sunflower, cotton, rice, peas, rape, potatoes, vegetable crops or beet.

According to an alternative form, another subject of the invention is a method for soil treatment by application, in particular in the sowing furrow:

- either of a composition according to the invention, eg a granule containing two active materials, in combination,
- or two granules (ie two granular formulations), each containing one of the two active materials, with optionally one or a number of solid or liquid vehicles which are acceptable in agriculture and/or optionally one or a number of surface-active agents which are acceptable in agriculture.

This method is advantageously made use of in sowing cereals, maize, cotton, sunflower or beet.

The use doses of the combinations of compounds according to the invention can vary within wide limits, in particular according to the type of crop and according to the virulence, the nature and the degree of attack by the insects and the weather conditions. The insecticide (B), preferably fipronil, is used at a dose ranging from 100 to 300 g/ha (grams per hectare), preferably 150 to 250 g/ha, and the insecticide (A), preferably aldicarb, is used at a dose ranging from 300 to 1500 g/ha, preferably 500 to 1000 g/ha, the B/A ratio then being between 0.067 and 1, preferably between 0.15 and 0.5, the A/B ratio being between 1 and 15, preferably between 2 and 7. The application dose of the granules (one granule containing the two active materials or a mixture of two granules, each containing one of the two active materials) in the sowing furrow is generally from 7 to 20 kg of granules/ha, preferably from 10 to 15 kg/ha.

The processes according to the invention are particularly useful for destroying harmful insects.

**THIS PAGE BLANK (USF...)**

Among the latter, the various varieties of flies, such as the wheat bulb fly (*Phorbia coarctata*) or the bean seed fly (*Phorbia platura*), the members of the Atomaria genus, the millipedes of the Blaniulus genus, the centipedes of the Scutigera genus, the leafhoppers, the aphids, the nematodes, and the click beetles (*Agriotes* sp. or *Athous haemorrhoidalis*) are satisfactorily destroyed by the use of a combination, of a composition or of a treatment according to the invention.

Finally, the invention also relates to a product comprising aldicarb and fipronil for simultaneous, successive or sequential application in the protection of plants against insects.

The following examples are given in order to illustrate the combinations, compositions and treatment according to the invention. Of course, these examples are not limiting and many other crops can be treated and insects controlled by the combinations and compositions according to the invention.

#### Example 1. Test on beet attacked by click beetles

5 plots are prepared in a field and the following are applied, in these plots, at the same time as the beet seeds are planted (approximately 6 seeds per metre):

- a) 11.5 kg/ha of a granule (or mixture of granules) according to the invention containing 86 g/kg of aldicarb and 14 g/kg of fipronil (i.e. 989 g of aldicarb and 161 g of fipronil per hectare),
- b) 10 kg/ha of a granule containing 20 g/kg of fipronil B (i.e. 200 g/ha of B),
- c) 10 kg/ha of a granule containing 100 g/kg of aldicarb A (i.e. 1000 g/ha of A),
- d) 12 kg/ha of a granule containing 50 g/kg of carbofuran (i.e. 600 g/ha) as reference commercial control (= Curater),
- e) no treatment (control plot).

The number of beets obtained to the decametre at the end of emergence (39 days after sowing; 2-4 leaf stage), while the whole of the field had undergone attack by click beetles, is 45.3 for a), 37.5 for b), 24.9 for c), 40.3 for d) and 10.1 for e).

#### Example 2. Test on beet attacked by members of the Atomaria genus

With the same treatment conditions a) to e) as in Example 1, but on a different site which has undergone attack by members of the Atomaria genus, the following results are obtained:

The number of beets obtained to the decametre at the end of emergence (49 days after sowing; 6-8 leaf stage) is 49.1 for a), 43.5 for b), 47.6 for c), 47.6 for d) and 41.5 for e).

The gain in plants with respect to the control (between 4.8 and 18.3 %) seems in this instance to be smaller than for Example 1 but this is probably explained by a less severe attack by members of the Atomaria genus in comparison with the attack by click beetles in Example 1.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



However, the treatment according to the invention is also clearly revealed to be the best treatment, since the gain in plants is approximately 20 % (18.3 %).

Example 3. Test on beet attacked by black bean aphids (*Aphis fabae*)

With the same treatment conditions a) to e) as in Example 1, but on a different site which has undergone attack by aphids, the following results are obtained, which are expressed as frequency (%) of beet plants attacked:

The percentage of plants attacked is 25.0 % for a), 86.3 % for b), 35.0 % for c), 46.3 % for d) and 82.5 % for e).

Here again, the treatment according to the invention is clearly revealed to be the best treatment. Moreover, the treatment b) is, in this instance, entirely ineffective.

These examples clearly illustrate the superiority of the combinations, compositions and processes according to the invention, both with respect to the insecticides alone and with respect to a reference commercial product.

Moreover, no phytotoxicity phenomenon is observed in these examples.

In practical use, the combinations according to the invention are rarely used alone and can be used in compositions containing one or other of the active materials or alternatively both together. In each composition, the active materials are commonly used in combination with a solid or liquid vehicle which can be used in agriculture and optionally at least one surface-active agent.

These compositions, which can be used for protecting plants against insects, contain, as active material, at least one of the constituents of the combination according to the invention as described above in combination with solid or liquid vehicles which are acceptable in agriculture and/or surface-active agents which are also acceptable in agriculture. In particular, the conventional inert vehicles and the conventional surface-active agents can be used.

These compositions usually contain between 0.5 and 95 % of compound according to the invention, that is to say either the combination or one of the two active materials. In this specification, including the accompanying claims, percentages, unless otherwise specified, are by weight.

In the present account, the term "vehicle" denotes a natural or synthetic, organic or inorganic material with which the active material is combined to facilitate its application on the plant, on seeds or on the ground. This vehicle is thus generally inert and it must be acceptable in agriculture, especially on the treated plant. The vehicle can be solid (clays, natural or synthetic silicates, silica, resins, waxes, solid fertilizers and the like) or liquid (water, alcohols, ketones, petroleum fractions, aromatic or paraffinic hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons, liquefied gases, and the like).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The surface-active agent can be an emulsifying, dispersing or wetting agent of ionic or nonionic type. There may be mentioned, for example, salts of polyacrylic acids, salts of lignosulphonic acids, salts of phenolsulphonic or naphthalenesulphonic acids, polycondensates of ethylene oxide with fatty alcohols or with fatty acids or with fatty amines, substituted phenols (especially alkylphenols or arylphenols), salts of esters of sulphosuccinic acids, taurine derivatives (especially alkyltaurates) or phosphoric esters of polyoxyethylenated phenols or alcohols. The presence of at least one surface-active agent is generally indispensable when the active material and/or the inert vehicle is/are not soluble in water and the carrier agent for application is water.

These compositions can also contain any kind of other ingredient such as, for example, protective colloids, adhesives, thickening agents, thixotropic agents, penetrating agents, stabilizing agents, sequestering agents, and the like, as well as other known active materials possessing pesticidal properties (in particular insecticides or fungicides) or possessing properties which promote plant growth (in particular fertilizers) or possessing plant growth regulatory properties. More generally, the compounds according to the invention can be combined with all the solid or liquid additives corresponding to the conventional formulating techniques.

For their application, the constituents of the combination are therefore often found in the form of compositions, which are themselves in fairly diverse, solid or liquid forms.

There may be mentioned, as forms of solid compositions, powders for dusting or dispersion (with a content of combination according to the invention which can range up to 100 %) and granules, especially those obtained by extrusion, by compacting, by impregnation of a granulated support, or by granulation from a powder (the content of combination according to the invention in these granules being between 0.5 % and 80 % for the latter cases).

According to a granule composition example, the following constituents are used:

#### G Example

- combination or one of the two active materials	50 g
- epichlorohydrin	2.5 g
- cetyl polyglycol ether	2.5 g
- polyethylene glycol	35 g
- kaolin (particle size: 0.3 to 0.8 mm)	910 g

In this specific case, the active materials are mixed with the epichlorohydrin and dissolution is carried out with 60 g of acetone; the polyethylene glycol and the cetyl polyglycol ether are then added. The kaolin is sprayed with the solution obtained and the acetone is then evaporated under vacuum.

The compounds or combinations of the said compounds can also be used in the form of powders for dusting. It is also possible to use a composition

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

comprising 50 g of active material(s) and 950 g of talc or it is also possible to use a composition comprising 20 g of active material(s), 10 g of finely divided silica and 970 g of talc. These constituents are mixed and milled and the mixture is applied by dusting.

There may be mentioned, as forms of liquid compositions or those intended to constitute liquid compositions at the time of application, solutions, in particular water-soluble concentrates, emulsifiable concentrates, emulsions, suspension concentrates, aerosols, wettable powders (or powder to be sprayed) or pastes.

The emulsifiable or soluble concentrates most often comprise 10 to 80 % of active material, while the emulsions or solutions ready for application contain 0.01 to 20 % of active material.

For example, in addition to the solvent, the emulsifiable concentrates can contain, when this is necessary, 2 to 20 % of suitable additives such as stabilizing agents, surface-active agents, penetrating agents, corrosion inhibitors, dyes or the abovementioned adhesives.

The suspension concentrates, also applicable by spraying, are prepared so as to obtain a stable fluid product which does not settle out and they generally contain from 2 to 75 % of active material, from 0.5 to 15 % of surface-active agents, from 0.1 to 10 % of thixotropic agents and from 0 to 10 % of suitable additives, such as antifoaming agents, corrosion inhibitors, stabilizing agents, penetrating agents and adhesives and, as vehicle, water or an organic liquid in which the active material is insoluble or virtually insoluble. Certain organic solid materials or inorganic salts can be dissolved in the vehicle to aid in preventing sedimentation or as antigels for water.

An example of such a formulation is given below:

SC Example:

- active material	600 g
- polyethoxylated tristyrylphenyl phosphate	50 g
- polyethoxylated alkylphenol	50 g
- sodium polycarboxylate	20 g
- ethylene glycol	50 g
- organopolysiloxane oil (antifoaming agent)	1 g
- polysaccharide	1.5 g
- water	q.s. for 1 l

The wettable powders (or powder to be sprayed) are generally prepared so that they contain 20 to 95 % of active material, and they generally contain, in addition to the solid vehicle, from 0 to 5 % of a wetting agent, from 3 to 10 % of a dispersing agent and, when this is necessary, from 0 to 10 % of one or a number of stabilizing agents and/or other additives, such as penetrating agents, adhesives, or anticlumping agents, dyes, and the like.

To obtain these powders to be sprayed or wettable powders, the active materials are intimately mixed, in suitable mixers, with the additional substances and the mixture is milled with mills or other suitable grinders. Powders

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

to be sprayed are thereby obtained with advantageous wettability and suspensibility. They can be suspended in water at any desired concentration.

Pastes can be produced in place of wettable powders. The conditions and modes of production and use of these pastes are similar to those of the wettable powders or powders to be sprayed.

As has already been said, aqueous dispersions and emulsions, for example the compositions obtained by diluting a wettable powder or an emulsifiable concentrate according to the invention with water, come within the general scope of the present invention. The emulsions can be of the water-in-oil or oil-in-water type and they can have a thick consistency, like that of a "mayonnaise".

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

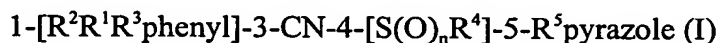


## CLAIMS

1. Agrochemical combination for the protection of plants against insects, characterized in that it comprises, in combination, an effective amount of A, an insecticide from the family of oxime carbamates, such as aldicarb or aldoxycarb, preferably aldicarb, and B, an insecticide possessing a pyrazole, pyrrole or phenylimidazole group.

2. Combination according to claim 1, characterized in that the insecticide B is an insecticide possessing a pyrazole group.

3. Combination according to claim 2, characterized in that the insecticide B is a compound of general formula (I):



in which

$R^1$  and  $R^2$  represent a hydrogen or halogen atom in the 2- or 6-position on the phenyl ring, at least one of them being other than the hydrogen atom,

$R^3$  represents a halogen atom or a haloalkyl or haloalkoxy or  $SF_5$  group in the 4-position on the phenyl ring,

$R^4$  represents an alkyl or haloalkyl group,

$R^5$  represents an amino group optionally mono- or disubstituted by an alkyl, haloalkyl, acyl or alkoxycarbonyl group,

$n$  is 0, 1 or 2.

4. Combination according to claim 3, characterized in that B is fipronil of chemical formula  $(\pm)$ -5-amino-1-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-tolyl)-4-trifluoromethylsulphonylpyrazole-3-carbonitrile.

5. Combination according to any one of claims 1 to 4 for soil treatment.

6. Compositions, characterized in that they comprise an insecticide A and an insecticide B as defined in claim 1 in association with an agriculturally acceptable carrier and/or surface active agent.

7. Compositions, characterized in that they comprise from 0.5 % to 95 % of a combination according to any one of claims 1 to 5, one or a number of solid or liquid vehicles which are acceptable in agriculture and/or optionally one or a number of surface-active agents which are acceptable in agriculture.

8. Method for the treatment of plants against insects, characterized in that a combination according to any one of claims 1 to 5 or a composition according to claim 6 or 7 or, either simultaneously or successively or sequentially, so as to have the joint effect, two compositions, each containing one of the two active materials, are applied.

9. Soil treatment method by application, in particular in the sowing furrow, of a composition according to claim 6 or 7, in particular a granule containing a combination according to any one of claims 1 to 5, or of two granules, each containing one of the two active materials, with optionally one or a number of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

solid or liquid vehicles which are acceptable in agriculture and/or optionally one or a number of surface-active agents which are acceptable in agriculture, characterized in that the insecticide (A), preferably aldicarb, is used at a dose ranging from 300 to 1500 g/ha, preferably 500 to 1000 g/ha, and the insecticide (B), preferably fipronil, is used at a dose ranging from 100 to 300 g/ha, preferably 150 to 250 g/ha.

10. Method according to claim 8 or 9, which is particularly useful for destroying harmful insects chosen from the group consisting of the wheat bulb fly, the bean seed fly, the members of the Atomaria genus, the millipedes of the Blaniulus genus, the centipedes of the Scutigera genus, the leafhoppers, the aphids, the nematodes or the click beetles.

11. A product comprising an insecticide A and an insecticide B as defined in claim 1 for simultaneous, successive or sequential application in the protection of plants against insects.

12. A product comprising aldicarb and fipronil for simultaneous, successive or sequential application in the protection of plants against insects.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

COMPANY RHONE-POULENC AGROCHIMIE

ABSTRACT

Insecticidal combinations

The subjects of the invention are:

Agrochemical combinations comprising an effective amount of A, an insecticide from the family of oxime carbamates, such as aldicarb or aldoxycarb, and B, an insecticide possessing a pyrazole, pyrrole or phenylimidazole group,

Compositions based on each of the two active materials or comprising only one of the latter,

A treatment process for the protection of plants, and in particular by soil treatment, against insects, characterized in that a combination of the two active materials is applied. A composition containing the two active materials or, either simultaneously or successively, so as to have the joint effect, two compositions, each containing one of the two active materials, can also be applied.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.  
ATTORNEY DOCKET NO.: 022650-690  
INVENTOR(S): Jean-Michel GAULLIARD et al  
APPLICATION NO.: 10/070,457  
Commenced U.S. Nat'l Stage of  
PCT/FR00/02460 on March 7, 2002

IDS Copy for IDS Filed: July 19, 2002

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>A01N 47/24, 47/02 // (A01N 47/24, 47:02, 43:56) (A01N 47/02, 47:24)</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 97/04654</b>
			<b>(43) Date de publication internationale:</b> 13 février 1997 (13.02.97)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR96/01156			<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
<b>(22) Date de dépôt international:</b> 23 juillet 1996 (23.07.96)			
<b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 95/09341 26 juillet 1995 (26.07.95) FR			
<b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHONE POULENC AGROCHIMIE [FR/FR]; 14-20, rue Pierre-Baizet, F-69009 Lyon (FR).			
<b>(72) Inventeur; et</b> <b>(75) Inventeur/Déposant (US seulement):</b> LACOMBE, Jean-Pierre [FR/FR]; 4, rue des Aqueducs, F-69005 Lyon (FR).			
<b>(74) Mandataire:</b> RHONE POULENC AGROCHIMIE; Boîte postale 9163, F-69623 Lyon Cédex 9 (FR).			<b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> INSECTICIDAL COMBINATIONS OF AN OXIME CARBAMATE WITH AN INSECTICIDE HAVING A PYRAZOLE, PYRROLE OR PHENYLIMIDAZOLE GROUP			
<b>(54) Titre:</b> ASSOCIATIONS INSECTICIDES D'UN OXIME CARBAMATE AVEC UN INSECTICIDE A GROUPE PYRAZOLE, PYRROLE OU PHENYLIMIDAZOLE			
<b>(57) Abstract</b> <p>Agrochemical combinations including an effective amount of A, i.e. an insecticide from the oxime carbamate family such as aldicarb or aldoxycarb, and B, i.e. an insecticide having a pyrazole, pyrrole or phenylimidazole group, are disclosed. Compositions containing one or both of such active substances are also disclosed. Furthermore, a treatment method for protecting plants from insects, in particular by treating soil, wherein a combination of both of said active substances is applied, is disclosed. A composition containing both active substances may also be applied. Alternatively, two compositions each containing one of the two active substances may be applied simultaneously or consecutively to achieve a combined effect.</p>			
<b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention a pour objets: des associations agrochimiques comprenant une quantité efficace de A, insecticide de la famille des oximes carbamates tel que l'aldicarb ou l'aldoxycarb et B, insecticide à groupe pyrazole, pyrrole ou phénylimidazole, des compositions à base de chacune des deux matières actives ou ne comprenant qu'une de celles-ci, un procédé de traitement, de protection des plantes, et notamment par traitement de sol, contre les insectes, caractérisé en ce que l'on applique une association des deux matières actives. On peut également appliquer une composition contenant les deux matières actives ou, soit simultanément soit successivement de manière à avoir l'effet conjugué, deux compositions contenant chacune l'une des deux matières actives.</p>			

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam



**Associations insecticides d'un oxime carbamate avec un insecticide à  
groupe pyrazole, pyrrole ou phénylimidazole.**

5           La présente invention concerne de nouvelles associations agrochimiques pour la protection des plantes comprenant en combinaison une quantité efficace de A, insecticide de la famille des oxime carbamates tel que l'aldicarb ou l'aldoxycarb et B, insecticide à groupe pyrazole, pyrrole ou phénylimidazole, ainsi qu'un procédé de traitement des plantes à l'aide de ces associations.

10           Au sens du présent texte, les mots insecticide et insecte doivent être pris dans leur acception courante large et non dans leur acception strictement scientifique (zoologique). C'est ainsi que par le terme insecte, on entend tout animal très petit tels que arthropodes (insectes au sens strict et zoologique, arachnides, myriapodes) et nématodes.

15           Il est toujours désirable d'améliorer le spectre d'activité et l'efficacité de tels composés à action insecticide, ou de les renforcer en les associant à d'autres molécules afin d'obtenir un produit plus performant ou encore de prévenir l'apparition de résistances à ces insecticides.

20           De préférence, l'insecticide A de la famille des oxime carbamates est l'aldicarb ou 2-méthyl-2-(méthylthio)propanal O-[(méthylamino)carbonyl]oxime, dont la structure et les propriétés sont résumées dans "The Pesticide Manual" dixième édition (Clive Tomlin), 1994, Crop Protection Publications. Dans le même document, la structure et les propriétés de l'aldoxycarb ou 2-méthyl-2-  
25 (méthylsulfonyl)propanal O-[(méthylamino)carbonyl]oxime sont résumées.

30           Comme insecticides B à groupe pyrazole, pyrrole ou phénylimidazole, on peut citer ceux décrits par les demandes de brevet européen EP 0295117, EP 0460940 ou EP 0484165, respectivement. De préférence, l'insecticide choisi dans la présente invention l'est dans la famille des insecticides à groupe pyrazole. De préférence encore, l'insecticide à groupe pyrazole est un composé de formule générale (I) :



dans laquelle

R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène en position 2 ou 6 sur le noyau phényle, l'un au moins d'entre eux étant autre que l'atome d'hydrogène,

5 R<sup>3</sup> représente un atome d'halogène ou un groupe haloalkyle ou haloalkoxy ou SF<sub>5</sub> en position 4 sur le noyau phényle,

R<sup>4</sup> représente un groupe alkyle ou haloalkyle,

10 R<sup>5</sup> représente un groupe amino éventuellement mono ou disubstitué par un groupe alkyle, haloalkyl, acyle ou alkoxy-carbonyl, n est 0, 1 or 2.

Les groupes alkyle de cette formule (I) sont de préférence des radicaux alkyle inférieurs, c'est-à-dire des radicaux ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

15 De manière avantageuse, on choisit le composé dont le nom commun est fipronil de formule chimique (+)-5-amino-1-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-tolyl)-4-trifluorométhylsulfenylpyrazole-3-carbonitrile. Outre sa divulgation dans la demande EP 0295117, les propriétés de ce composé ont fait l'objet d'une publication dans les comptes rendus de Brighton Crop Protection Conference de 1992 (Pest and Diseases, page 29-34).

20 De manière préférée les associations selon l'invention sont utilisables en traitement de sol.

25 L'invention a encore pour objet des compositions comprenant une association selon l'invention précitée.

30 L'invention comprend en outre un procédé de traitement des plantes contre les insectes, caractérisé en ce que l'on applique une association des deux matières actives. On peut également appliquer une composition contenant les deux matières actives ou, soit simultanément soit successivement soit séquentiellement de manière à avoir l'effet conjugué, deux compositions contenant chacune l'une des deux matières actives.

35 L'invention a encore pour objet un procédé de traitement de sol caractérisé en ce que la culture est choisie dans le groupe comprenant les céréales (par ex. blé, orge, seigle), le maïs, le sorgho, le tournesol, le coton, le riz, le pois, le colza, la pomme de terre, les cultures maraîchères, la betterave.

Selon une variante, l'invention a également pour objet un procédé de traitement de sol par application notamment dans la raie de semis :

5        -soit d'une composition selon l'invention, par ex. un granulé, contenant les deux matières actives, en association ou composition,

      - soit de deux granulés contenant chacun une des deux matière active, avec éventuellement un ou plusieurs supports solides ou liquides acceptables en agriculture et/ou éventuellement un ou plusieurs agents tensioactifs acceptables en agriculture.

10        Ce procédé est avantageusement mis en oeuvre dans des semis de céréales, maïs, coton, tournesol, betterave.

      Les doses d'emploi des associations de composés selon l'invention peuvent varier dans de larges limites, notamment selon le type de culture et selon la virulence, la nature et le degré de l'attaque par les insectes et les conditions climatiques. L'insecticide (B), de préférence le fipronil, est utilisé à une dose  
15        allant de 100 à 300 g/ha (gramme par hectare), de préférence 150 à 250 g/ha, et l'insecticide (A), de préférence l'aldicarb, est utilisé à une dose allant de 300 à 1500 g/ha, de préférence 500 à 1000 g/ha, le ratio B/A est alors compris entre 0,067 et 1, de préférence entre 0,15 et 0,5, le ratio A/B est compris entre 1 et 15, de  
20        préférence entre 2 et 7. La dose d'application des granulés (un granulé contenant les deux matières actives ou un mélange de deux granulés contenant chacun une des deux matière active) dans la raie de semis est généralement comprise entre 7 et 20 kg de granulés/ha, de préférence entre 10 et 15 kg/ha.

25        Les procédés selon l'invention sont particulièrement utiles pour la destruction d'insectes nuisibles.

      Parmi ces derniers, les divers variétés de mouches, telles que la mouche grise (Phorbia coarctata) ou la mouche des semis (Phorbia platura), les atomaires, les blaniules, les scutigerelles, les cicadelles, les pucerons, les nématodes, ainsi  
30        que les taupins (Agriotes sp., Athous haemorrhoidalis) sont détruits de façon tout à fait satisfaisante par la mise en oeuvre d'une association, d'une composition, d'un traitement selon l'invention.

Enfin, l'invention concerne aussi un produit comprenant l'aldicarb et le fipronil pour application simultanée, successive ou séquentielle dans la protection des plantes contre les insectes.

5 Les exemples suivants sont donnés pour illustrer les associations, compositions et traitement selon l'invention. Bien entendu ces exemples ne sont pas limitatifs et bien d'autres cultures peuvent être traitées et insectes contrôlés par les associations et compositions selon l'invention.

10 Exemple 1. Essai sur betterave attaquée par des taupins.

Dans un champ on réalise 5 parcelles dans lesquelles on applique, en même temps que l'on plante les graines de betterave (environ 6 graines par mètre):

15 a) 11,5 kg/ha d'un granulé (ou mélange de granulés) selon l'invention contenant 86g/kg d'aldicarb et 14g/kg de fipronil (soit 989 g d'aldicarb et 161 g de fipronil par hectare),

b) 10 kg/ha d'un granulé contenant 20g/kg de fipronil B (soit 200 g/ha de B),

20 c) 10 kg/ha d'un granulé contenant 100g/kg d'aldicarb A (soit 1000 g/ha de A),

d) 12 kg/ha d'un granulé contenant 50g/kg de carbofuran (soit 600 g/ha) comme témoin commercial de référence (= Curater),

e) aucun traitement (parcelle témoin).

25 Le nombre de betteraves obtenues au décamètre en fin de levée (39 jours après semis-stade 2-4 feuilles), alors que l'ensemble du champ a subi une attaque par des taupins, est de 45,3 pour a), 37,5 pour b), 24,9 pour c), 40,3 pour d) et 10,1 pour e).

30 Exemple 2. Essai sur betterave attaquée par des atomaires.

Avec les mêmes conditions de traitements a) à e) qu'à l'exemple 1, mais sur un site différent et ayant subi une attaque par atomaires, on obtient les résultats suivants :

Le nombre de betteraves obtenues au décamètre en fin de levée (49 jours après semis-stade 6-8 feuilles) est de 49,1 pour a), 43,5 pour b), 47,6 pour c), 47,6 pour d) et 41,5 pour e).

Le gain de plantes par rapport au témoin (entre 4,8 et 18,3%) semble ici moins important que pour l'exemple 1 mais ceci s'explique probablement par une attaque par atomaires peu sévère en comparaison de l'attaque par taupins de l'exemple 1.

Toutefois, le traitement selon l'invention se révèle également bien le meilleur traitement puisque le gain en plantes est de environ 20% (18,3%).

Exemple 3. Essai sur betterave attaquée par des pucerons noirs (Aphis fabae).

Avec les mêmes conditions de traitements a) à e) qu'à l'exemple 1, mais sur un site différent et ayant subi une attaque par pucerons, on obtient les résultats suivants qui sont exprimés en fréquence (%) de plantes de betteraves attaquées :

Le pourcentage de plantes attaquées est de 25,0% pour a), 86,3% pour b), 35,0% pour c), 46,3% pour d) et 82,5% pour e).

Là encore, le traitement selon l'invention se révèle bien le meilleur traitement. Par ailleurs, le traitement b) est ici totalement inefficace.

Ces exemples illustrent bien la supériorité des associations, compositions et procédés selon l'invention tant par rapport aux insecticides seuls que par rapport à un produit commercial de référence.

Par ailleurs aucun phénomène de phytotoxicité n'est observé dans ces exemples.

Pour leur emploi dans la pratique, les associations selon l'invention sont rarement utilisées seules et peuvent être utilisées dans des compositions contenant l'une ou l'autre des matières actives ou encore les deux ensemble. Dans chaque composition, les matières actives sont habituellement associées à un support, solide ou liquide, utilisable en agriculture et éventuellement au moins un agent tensioactif.

5 Ces compositions, utilisables pour la protection des végétaux contre les insectes, contiennent comme matière active au moins un des constituants de l'association selon l'invention tel que décrit précédemment en combinaison avec les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et/ou les agents tensioactifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensioactifs usuels.

10 Ces compositions contiennent habituellement entre 0,5 et 95% de composé selon l'invention, c'est à dire soit l'association soit une des deux matières actives. Sauf indication contraire les pourcentages donnés dans cette description, incluant les revendications, sont en poids.

15 Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment sur la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc...) ou liquide (eau, alcools, cétones, fractions de pétrole, hydrocarbures aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés, etc...).

20 L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

30 Ces compositions peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc... ainsi que d'autres matières actives connues à propriétés pesticides (notamment insecticides ou fongicides) ou à propriétés favorisant la croissance des plantes (notamment des engrais) ou à propriétés régulatrices de la

35

croissance des plantes. Plus généralement les composés selon l'invention peuvent être associés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

5 Pour leur application, les constituants de l'association se trouvent donc souvent sous forme de compositions, qui sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

10 Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage ou dispersion (à teneur en association selon l'invention pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en association selon l'invention dans ces granulés étant entre 0,5 % et 80 % pour ces derniers cas).

Selon un exemple de composition de granulés, on utilise les constituants suivants :

15

Exemple G

- association ou une des deux matière active	50 g
- épichlorhydrine	2,5 g
- éther de cétyle et de polyglycol	2,5 g
- polyéthylène glycol	35 g
20 - kaolin (granulométrie : 0,3 à 0,8 mm)	910 g

Dans ce cas particulier on mélange les matières actives avec l'épichlorhydrine et on dissout avec 60 g d'acétone, on ajoute alors le polyéthylène glycol et l'éther de cétyle et de polyglycol. On arrose le kaolin avec la solution obtenue et on évapore ensuite l'acétone sous vide.

25

Les composés ou associations des dits composés peuvent encore être utilisés sous forme de poudre pour poudrage. On peut aussi utiliser une composition comprenant 50 g de matière(s) active(s) et 950 g de talc ou on peut aussi utiliser une composition comprenant 20 g de matière(s) active(s), 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc. On mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

30

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les concentrés émulsionnables, les émulsions, les suspensions concentrées, les aérosols, les poudres mouillables (ou

35

poudre à pulvériser), les pâtes.

Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent le plus souvent 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,01 à 20 % de matière active.

5 Par exemple, en plus du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir quand c'est nécessaire, 2 à 20 % d'additifs appropriés comme les stabilisants, les agents tensioactifs, les agents de pénétration, les inhibiteurs de corrosion, les colorants ou les adhésifs précédemment cités.

10 Les suspensions concentrées, également applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 2 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble. Certaines matières  
15 solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

Un exemple d'une telle formulation est donné ci-dessous :

Exemple SC :

20	- matière active	600 g
	- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé	50 g
	- alkylphénol polyéthoxylé	50 g
	- polycarboxylate de sodium	20 g
	- éthylène glycol	50 g
	- huile organopolysiloxanique (antimousse)	1 g
25	- polysaccharide	1,5 g
	- eau	qsp 1 l

30 Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 5 % d'un agent mouillant, de 3 à 10 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

35 Pour obtenir ces poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans des mélangeurs appropriés avec les



substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses. On peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée.

5           A la place des poudres mouillables, on peut réaliser des pâtes. Les conditions et modalités de réalisation et d'utilisation de ces pâtes sont semblables à celles des poudres mouillables ou poudres à pulvériser.

10           Comme cela a déjà été dit, les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

### REVENDICATIONS

5 1) Association agrochimique pour la protection des plantes contre les insectes, caractérisée en ce qu'elle comprend, en combinaison, une quantité efficace de A, insecticide de la famille des oxime carbamates tel que l'aldicarb ou l'aldoxycarb, de préférence l'aldicarb, et B, insecticide à groupe pyrazole, pyrrole ou phénylimidazole.

10 2) Association selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'insecticide B est un insecticide à groupe pyrazole.

3) Association selon la revendication 2 caractérisée en ce que l'insecticide B est un composé de formule générale (I) :

15 1-[R<sup>2</sup>R<sup>1</sup>R<sup>3</sup> phenyl] 3-CN 4-[S(O)<sub>n</sub>R<sup>4</sup>] 5-R<sup>5</sup> pyrazole (I)

dans laquelle

20 R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène en position 2 ou 6 sur le noyau phényle, l'un au moins d'entre eux étant autre que l'atome d'hydrogène,

R<sup>3</sup> représente un atome d'halogène ou un groupe haloalkyle ou haloalkoxy ou SF<sub>5</sub> en position 4 sur le noyau phényle,

R<sup>4</sup> représente un groupe alkyle ou haloalkyle,

25 R<sup>5</sup> représente un groupe amino éventuellement mono ou disubstitué par un groupe alkyle, haloalkyl, acyle ou alkoxycarbonyl, n est 0, 1 or 2.

30 4) Association selon la revendication 3 caractérisée en ce que B est le fipronil de formule chimique (±)-5-amino-1-(2,6-dichloro-α,α,α-trifluoro-*p*-tolyl)-4-trifluorométhylsulfinylpyrazole-3-carbonitrile.

5) Association selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour le traitement de sol.

6) Compositions caractérisées en ce qu'elles comprennent un insecticide A et un insecticide B tels que définis à la revendication 1 en association avec un ou plusieurs supports solides ou liquides acceptables en agriculture et/ou éventuellement un ou plusieurs agents tensioactifs acceptables en agriculture.

5

7) Compositions caractérisées en ce qu'elles comprennent entre 0,5% et 95% d'une association selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, un ou plusieurs supports solides ou liquides acceptables en agriculture et/ou éventuellement un ou plusieurs agents tensioactifs acceptables en agriculture.

10

8) Procédé de traitement des plantes contre les insectes, caractérisé en ce que l'on applique une association selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou une composition selon l'une des revendications 6 ou 7 ou, soit simultanément soit successivement soit séquentiellement de manière à avoir l'effet conjugué, deux compositions contenant chacune l'une des deux matières actives.

15

9) Procédé de traitement de sol par application, notamment dans la raie de semis, d'une composition selon la revendication 6 ou 7, en particulier un granulé contenant une association selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou de deux granulés contenant chacun une des deux matière active, avec éventuellement un ou plusieurs supports solides ou liquides acceptables en agriculture et/ou éventuellement un ou plusieurs agents tensioactifs acceptables en agriculture caractérisé en ce que l'insecticide (A), de préférence l'aldicarb, est utilisé à une dose allant de 300 à 1500 g/ha, de préférence 500 à 1000 g/ha, et l'insecticide (B), de préférence le fipronil, est utilisé à une dose allant de 100 à 300 g/ha, de préférence 150 à 250 g/ha.

20

25

10) Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9 particulièrement utile pour la destruction d'insectes nuisibles choisi dans le groupe comprenant la mouche grise, la mouche des semis, les atomaires, les blaniules, les scutigerelles, les cicadelles, les pucerons, les nématodes, les taupins.

30

11) Un produit comprenant un insecticide A et un insecticide B tels que définis à la revendication 1 pour application simultanée, successive ou séquentielle dans la protection des plantes contre les insectes.

35

12) Un produit comprenant l'aldicarb et le fipronil pour application simultanée, successive ou séquentielle dans la protection des plantes contre les insectes.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC., FR 96/01156

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 A01N47/24 A01N47/02 //(A01N47/24,47:02,43:56), (A01N47/02, 47:24)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 435 609 (RHONE POULENC AGRICULTURE) 3 July 1991 see the whole document	1-11
Y	---	12
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<b>* Special categories of cited documents :</b> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  3 December 1996		Date of mailing of the international search report  10. 12. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  Lamers, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC., FR 96/01156

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 460 940 (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 11 December 1991 cited in the application see page 2, line 30 - line 42 see page 37, line 35 - line 36 see page 37, line 38 ---	1,6-8, 10,11
X	EP,A,0 484 165 (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 6 May 1992 cited in the application see page 2, line 36 - page 3, line 28 see page 62, line 56 - line 57 see page 63, line 1 ---	1,6-8, 10,11
A	EP,A,0 661 000 (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 5 July 1995 see page 10; example 4 see page 11; example 5 -----	1-12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC., FR 96/01156

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	C.TOMLIN (ED.): "The Pesticide Manual, Tenth Edition" 1995, THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY / BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL, CAMBRIDGE, GB XP002002072 * page xii, paragraph 8 * page 982, "679 thiodicarb, oxime carbamate" * * page 1339, column 2, paragraph 3, "oxime carbamate" * * page 24, "17 aldicarb, oxime carbamate" * * page 26, "18 aldoxycarb, oxime carbamate" *	12
X	--- DATABASE WPI Week 8844 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-310701 XP002002074 & JP,A,63 227 504 (HOKKO CHEM IND), 21 September 1988 see abstract	1,2,6-8, 10,11
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 9, 28 February 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 99365, J.R.WHITEHEAD ET AL.: "Performance of Pirate, insecticide-miticide, against cotton pests, in the mid-south in 1992" XP002002073 see abstract & PROC.-BELTWIDE COTTON CONF., vol. 2, 1993, pages 832-834,	1,6-8, 10,11
X	--- EP,A,0 337 103 (ISHIHARA MINING & CHEMICAL CO) 18 October 1989 see page 4, line 41 - page 5, line 20 see page 6, line 50 - line 51 see page 14 see page 23, line 14 - line 19	1,6-8, 10,11
X	--- EP,A,0 295 117 (MAY & BAKER LTD) 14 December 1988 cited in the application page 3, compound no. 52 see page 7, line 22 - line 25 see page 7, line 64 - line 65 see page 8, line 3 --- -/--	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC., FR 96/01156

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0435609	03-07-91	AU-B- 640433	26-08-93
		AU-A- 6816590	27-06-91
		BG-B- 60447	28-04-95
		CA-A- 2032612	23-06-91
		CN-A,B 1052985	17-07-91
		CZ-A- 9006463	18-01-95
		DE-D- 69006840	31-03-94
		DE-T- 69006840	30-06-94
		EG-A- 19199	30-08-94
		ES-T- 2063295	01-01-95
		FI-B- 95191	29-09-95
		HK-A- 80494	19-08-94
		IE-B- 64658	23-08-95
		IL-A- 96746	23-07-96
		JP-A- 4210604	31-07-92
		NO-B- 178012	02-10-95
		OA-A- 9335	15-09-92
		PL-B- 165943	31-03-95
		SG-A- 89594	14-10-94
		US-A- 5270043	14-12-93
EP-A-0337103	18-10-89	JP-A- 1131163	24-05-89
		AU-A- 3109389	14-09-89
		CN-A- 1036879	08-11-89
		ES-T- 2014385	01-08-94
		PT-B- 89972	31-01-94
		US-H- H811	07-08-90
		JP-A- 2167204	27-06-90
EP-A-0295117	14-12-88	AU-B- 618266	19-12-91
		AU-A- 1755488	15-12-88
		CA-A- 1330089	07-06-94
		CN-B- 1027341	11-01-95
		EG-A- 19113	30-11-94
		FI-A- 951839	18-04-95
		HU-B- 210668	28-06-95
		IL-A- 105138	26-08-94
		JP-A- 63316771	26-12-88
		NO-B- 175367	27-06-94
		OA-A- 8880	31-10-89



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC. . R 96/01156

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0295117		RU-C- 2051909	10-01-96
		US-A- 5547974	20-08-96
		US-A- 5232940	03-08-93
EP-A-0460940	11-12-91	US-A- 5187185	16-02-93
		AU-A- 7020594	13-10-94
		AU-B- 653722	13-10-94
		AU-A- 7817991	12-12-91
		BG-A- 60083	15-10-93
		CA-A- 2043955	06-12-91
		CN-A- 1057050	18-12-91
		JP-A- 4244060	01-09-92
		NZ-A- 238386	22-12-94
		NZ-A- 250245	22-12-94
		OA-A- 9360	15-09-92
		PL-B- 167087	31-07-95
		TR-A- 25427	01-03-93
		US-A- 5506260	09-04-96
EP-A-0484165	06-05-92	US-A- 5223525	29-06-93
		AU-B- 655204	08-12-94
		AU-A- 8584791	07-05-92
		BG-B- 60966	31-07-96
		CA-A- 2053716	01-05-92
		CN-A- 1061965	17-06-92
		EG-A- 19700	30-09-95
		IL-A- 99735	18-06-96
		JP-A- 4300868	23-10-92
		NO-B- 179516	15-07-96
		NZ-A- 240412	26-08-94
		OA-A- 9901	15-09-94
		PL-B- 168473	29-02-96
		TR-A- 25470	01-05-93
EP-A-0661000	05-07-95	FR-A- 2714261	30-06-95
		CA-A- 2139170	30-06-95

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PL., FR 96/01156

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 A01N47/24 A01N47/02 //(A01N47/24,47:02,43:56),(A01N47/02,47:24)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 435 609 (RHONE POULENC AGRICULTURE) 3 Juillet 1991 voir le document en entier	1-11
Y	---	12
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "P" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 Décembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10.12.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lamers, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PC., FR 96/01156

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>C.TOMLIN (ED.): "The Pesticide Manual, Tenth Edition" 1995, THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY / BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL, CAMBRIDGE, GB XP002002072 * page xii, alinéa 8 * * page 982, "679 thiodicarb, oxime carbamate" * * page 1339, colonne 2, alinéa 3, "oxime carbamate" * * page 24, "17 aldicarb, oxime carbamate" * * page 26, "18 aldoxycarb, oxime carbamate" *</p> <p style="text-align: center;">---</p>	12
X	<p>DATABASE WPI Week 8844 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-310701 XP002002074 &amp; JP,A,63 227 504 (HOKKO CHEM IND), 21 Septembre 1988 voir abrégé</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,2,6-8, 10,11
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 9, 28 Février 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 99365, J.R.WHITEHEAD ET AL.: "Performance of Pirate, insecticide-miticide, against cotton pests, in the mid-south in 1992" XP002002073 voir abrégé &amp; PROC.-BELTWIDE COTTON CONF., vol. 2, 1993, pages 832-834,</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,6-8, 10,11
X	<p>EP,A,0 337 103 (ISHIHARA MINING &amp; CHEMICAL CO) 18 Octobre 1989 voir page 4, ligne 41 - page 5, ligne 20 voir page 6, ligne 50 - ligne 51 voir page 14 voir page 23, ligne 14 - ligne 19</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,6-8, 10,11
X	<p>EP,A,0 295 117 (MAY &amp; BAKER LTD) 14 Décembre 1988 cité dans la demande * page 3, composé no. 52 * voir page 7, ligne 22 - ligne 25 voir page 7, ligne 64 - ligne 65 voir page 8, ligne 3</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-12
	-/--	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PC., FR 96/01156

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 460 940 (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 11 Décembre 1991 cité dans la demande voir page 2, ligne 30 - ligne 42 voir page 37, ligne 35 - ligne 36 voir page 37, ligne 38 ---	1,6-8, 10,11
X	EP,A,0 484 165 (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 6 Mai 1992 cité dans la demande voir page 2, ligne 36 - page 3, ligne 28 voir page 62, ligne 56 - ligne 57 voir page 63, ligne 1 ---	1,6-8, 10,11
A	EP,A,0 661 000 (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 5 Juillet 1995 voir page 10; exemple 4 voir page 11; exemple 5 -----	1-12

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs a .embres de familles de brevets

Demande internationale No

PL , FR 96/01156

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0435609	03-07-91	AU-B- 640433	26-08-93
		AU-A- 6816590	27-06-91
		BG-B- 60447	28-04-95
		CA-A- 2032612	23-06-91
		CN-A,B 1052985	17-07-91
		CZ-A- 9006463	18-01-95
		DE-D- 69006840	31-03-94
		DE-T- 69006840	30-06-94
		EG-A- 19199	30-08-94
		ES-T- 2063295	01-01-95
		FI-B- 95191	29-09-95
		HK-A- 80494	19-08-94
		IE-B- 64658	23-08-95
		IL-A- 96746	23-07-96
		JP-A- 4210604	31-07-92
		NO-B- 178012	02-10-95
		OA-A- 9335	15-09-92
		PL-B- 165943	31-03-95
		SG-A- 89594	14-10-94
		US-A- 5270043	14-12-93
EP-A-0337103	18-10-89	JP-A- 1131163	24-05-89
		AU-A- 3109389	14-09-89
		CN-A- 1036879	08-11-89
		ES-T- 2014385	01-08-94
		PT-B- 89972	31-01-94
		US-H- H811	07-08-90
		JP-A- 2167204	27-06-90
EP-A-0295117	14-12-88	AU-B- 618266	19-12-91
		AU-A- 1755488	15-12-88
		CA-A- 1330089	07-06-94
		CN-B- 1027341	11-01-95
		EG-A- 19113	30-11-94
		FI-A- 951839	18-04-95
		HU-B- 210668	28-06-95
		IL-A- 105138	26-08-94
		JP-A- 63316771	26-12-88
		NO-B- 175367	27-06-94
		OA-A- 8880	31-10-89

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au nombre de familles de brevets

Demande Internationale No

PC, FR 96/01156

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0295117		RU-C- 2051909	10-01-96
		US-A- 5547974	20-08-96
		US-A- 5232940	03-08-93
-----			
EP-A-0460940	11-12-91	US-A- 5187185	16-02-93
		AU-A- 7020594	13-10-94
		AU-B- 653722	13-10-94
		AU-A- 7817991	12-12-91
		BG-A- 60083	15-10-93
		CA-A- 2043955	06-12-91
		CN-A- 1057050	18-12-91
		JP-A- 4244060	01-09-92
		NZ-A- 238386	22-12-94
		NZ-A- 250245	22-12-94
		OA-A- 9360	15-09-92
		PL-B- 167087	31-07-95
		TR-A- 25427	01-03-93
		US-A- 5506260	09-04-96
-----			
EP-A-0484165	06-05-92	US-A- 5223525	29-06-93
		AU-B- 655204	08-12-94
		AU-A- 8584791	07-05-92
		BG-B- 60966	31-07-96
		CA-A- 2053716	01-05-92
		CN-A- 1061965	17-06-92
		EG-A- 19700	30-09-95
		IL-A- 99735	18-06-96
		JP-A- 4300868	23-10-92
		NO-B- 179516	15-07-96
		NZ-A- 240412	26-08-94
		OA-A- 9901	15-09-94
		PL-B- 168473	29-02-96
		TR-A- 25470	01-05-93
-----			
EP-A-0661000	05-07-95	FR-A- 2714261	30-06-95
		CA-A- 2139170	30-06-95
-----			